

CLIPPEDIMAGE= JP02000058515A

PAT-NO: JP02000058515A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000058515 A

TITLE: DRY ETCHING METHOD FOR METAL OXIDE/PHOTORESIST FILM LAMINATED BODY

PUBN-DATE: February 25, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SADAMOTO, MITSURU	N/A
YANAGAWA, NORIYUKI	N/A
IWAMORI, AKIRA	N/A
SASAKI, SAKAKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUI CHEMICALS INC	N/A

APPL-NO: JP10223015

APPL-DATE: August 6, 1998

INT-CL (IPC): H01L021/3065;G02F001/136

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the occurrence of a nonvolatile matter by dry-etching a metal oxide by using a hydrogen iodide-containing gas prepared by mixing a gas selected out of a group composed of fluorine gases and fluorine-based compound gases and another group composed of nitrogen gases and nitrogen-based compound gases with hydrogen iodide.

SOLUTION: In a dry etching method, etching is carried out without exposing the main body 11 of an etching chamber by taking substrates out from and in a loading chamber 21. The location where a nonvolatile matter which is generated

when dry etching is performed on an ITO is apt to adhere is surrounded by dotted lines in the figure. The nonvolatile matter is mainly composed of  $\text{InI}_3$ . The nonvolatile matter is generated in an associated state and a metal oxide is etched with plasma by mixing a fluorine-based compound gas in a hydrogen iodide gas. Therefore, the occurrence of the nonvolatile matter in the device when the metal oxide is dry-etched can be suppressed and, accordingly, the dry etching can be made continuously.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(51) Int.Cl.  
H 01 L 21/3065  
G 02 F 1/136

識別記号  
5 0 0

F I  
H 01 L 21/302  
G 02 F 1/136

テーマート<sup>®</sup> (参考)  
F 2 H 0 9 2  
5 0 0 5 F 0 0 4

## 審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 21 頁)

(21)出願番号 特願平10-223015  
(22)出願日 平成10年8月6日 (1998.8.6)  
(31)優先権主張番号 特願平9-214754  
(32)優先日 平成9年8月8日 (1997.8.8)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)  
(31)優先権主張番号 特願平9-280700  
(32)優先日 平成9年10月14日 (1997.10.14)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)  
(31)優先権主張番号 特願平9-304602  
(32)優先日 平成9年11月6日 (1997.11.6)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005887  
三井化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
(72)発明者 貞本 滉  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内  
(72)発明者 柳川 紀行  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内  
(74)代理人 100101144  
弁理士 神田 正義 (外1名)

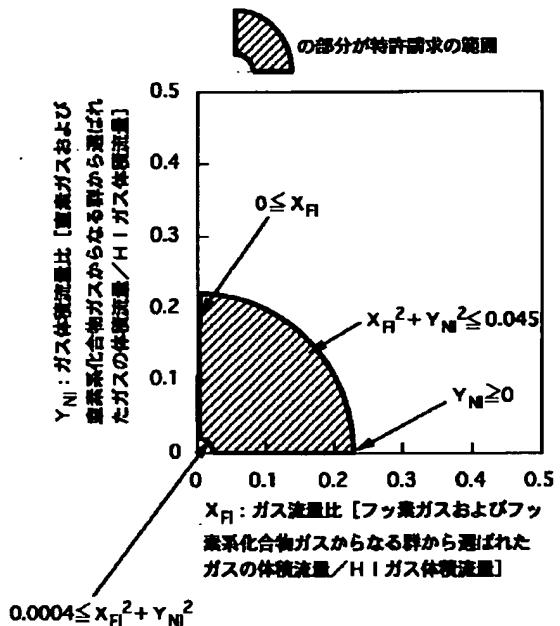
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 金属酸化物/フォトレジスト膜複層体のドライエッチング方法

## (57)【要約】

【課題】 ヨウ化水素ガスを主体としたガスを用いて金属酸化物をエッチングした後、該金属酸化物を損傷させることなく、残存レジスト膜をエッチング除去する方法の提供。

【解決手段】 フッ素ガスおよびフッ素系化合物からなる群と窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群とから選んだ少なくとも1種のガスをヨウ化水素と混合したガスからなるプラズマを用いて、フォトレジストにより被覆されず露出した金属酸化物をドライエッチングし、次いで該レジストを酸素ガスを用いたプラズマに曝した後に、フッ素ガスおよびフッ素系化合物からなる群と窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群とから選んだ少なくとも1種のガスを酸素ガスに混合したガスを用いたプラズマにより残存レジストをエッチング除去する。フッ素ガスおよびフッ素系化合物からなる群と窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群とから選んだガスの流量条件を特定の範囲に規定する。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フォトレジスト膜をマスクとして、圧力0.1Pa～50Paの範囲にてヨウ化水素を含むガスを用いて形成したプラズマにて金属酸化物のドライエッティングを行った後に、圧力0.1～1000Paの範囲にて酸素を含むガスを用いて形成したプラズマにてフォトレジスト膜の除去を行うことにより、金属酸化物の回路パターニング加工を行う金属酸化物／フォトレジスト膜積層体のドライエッティングを行う方法において、フッ素ガスおよびフッ素系化合物ガスからなる群と、窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群の中から選んだ少

\*なくとも一種のガスをヨウ化水素と混合したヨウ化水素を含むガスを用いて金属酸化物をドライエッティングすることを特徴とする金属酸化物／フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法。

【請求項2】 ヨウ化水素ガスの体積流量を $G_{HI}$ とし、フッ素ガスおよびフッ素系化合物ガスからなる群から選んだガスの体積流量を $G_{FI}$ とし、窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群の体積流量を $G_{NI}$ とし、体積流量比 $X_{FI}$ を $X_{FI} = G_{FI}/G_{HI}$ と定義し、体積流量比 $Y_{NI}$ を $Y_{NI} = G_{NI}/G_{HI}$ と定義したときに、 $X_{FI}$ および $Y_{NI}$ の満たす範囲が、(式1)、(式2)、(式3)

$$0.0004 \leq X_{FI}^2 + Y_{NI}^2 \leq 0.045 \quad (1)$$

$$X_{FI} \geq 0 \quad (2)$$

$$Y_{NI} \geq 0 \quad (3)$$

によって規定されることを特徴とする請求項1に記載の金属酸化物／フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法。

【請求項3】 ヨウ化水素ガスの体積流量を $G_{HI}$ とし、※

$$0.02 \leq Z_{FNI} \leq 0.15 \quad (4)$$

によって規定されることを特徴とする請求項2に記載の金属酸化物／フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法。

【請求項4】 請求項1に記載のヨウ化水素を含むガスを用いて金属酸化物のドライエッティングを行った後に、圧力0.1～1000Paの範囲にて酸素を含むガスを用いて形成したプラズマにてフォトレジスト膜の除去を行う金属酸化物／フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法において、フッ素ガスおよびフッ素系化合物ガスからなる群と、窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群の中から選んだ少なくとも一種のガスを酸素ガスと混合した酸素を含むガスを用いてフォトレジストの★

$$0.05 \leq X_{FO} + Y_{NO} \leq 6.0 \quad (5)$$

$$X_{FO} \geq 0 \quad (6)$$

$$Y_{NO} \geq 0 \quad (7)$$

によって規定されることを特徴とする請求項4に記載の金属酸化物／フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法。

【請求項5】 酸素ガスの体積流量を $G_O$ とし、フッ素ガス

$$0.05 \leq Z_{FNO} \leq 3.0 \quad (8)$$

によって規定されることを特徴とする請求項5に記載の金属酸化物／フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法。

【請求項7】 請求項1に記載のヨウ化水素を含むガスを用いて金属酸化物のドライエッティングを行った後に、圧力0.1～1000Paの範囲にて酸素を含むガスを用いて形成したプラズマにてフォトレジスト膜の除去を行う金属酸化物／フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法において、金属酸化物のドライエッティングを行った後に、圧力0.1～1000Paの範囲にて形成した酸素ガスプラズマ中にフォトレジスト膜を曝し、そ◆50

※フッ素・窒素系化合物ガスからなる群から選んだガスの体積流量を $G_{FNO}$ とし、体積流量比 $Z_{FNO}$ を $Z_{FNO} = G_{FNO}/G_O$ と定義したときに、 $Z_{FNO}$ の満たす範囲が、(式4)

20★ドライエッティング除去を行うことを特徴とする請求項1に記載の金属酸化物／フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法。

【請求項5】 酸素ガスの体積流量を $G_O$ とし、フッ素ガスおよびフッ素系化合物ガスからなる群から選んだガスの体積流量を $G_{FO}$ とし、窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群から選んだガスの体積流量を $G_{NO}$ とし、体積流量比 $X_{FO}$ を $X_{FO} = G_{FO}/G_O$ と定義し、体積流量比 $Y_{NO}$ を $Y_{NO} = G_{NO}/G_O$ と定義したときに、 $X_{FO}$ および $Y_{NO}$ の満たす範囲が、(式5)、(式6)、(式7)

☆・窒素系化合物ガスからなる群から選んだガスの体積流量を $G_{FNO}$ とし、体積流量比 $Z_{FNO}$ を $Z_{FNO} = G_{FNO}/G_O$ と定義したときに、 $Z_{FNO}$ の満たす範囲が、(式8)

40◆の後に請求項4乃至6に記載の酸素を含むガスを用いてフォトレジスト膜の除去を行うことを特徴とする請求項1に記載の金属酸化物／フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法。

【請求項8】 金属酸化物／フォトレジスト膜積層体をドライエッティング室内から取り出した後に、フッ素ガスおよびフッ素系化合物ガスからなる群と、窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群の中から選んだ少なくとも1種のガスを用いてドライエッティング室内において、圧力0.1～50Paの範囲にてプラズマを生起させることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の金属

酸化物／フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法。

【請求項9】 ドライエッティング室の内部表面が、ドライエッティング時において60°C以上300°C以下の温度範囲に維持されていることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の金属酸化物／フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法。

【請求項10】 ヨウ化水素を含むガスが、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリアトン、キセノン、水素のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の金属酸化物／フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法。

【請求項11】 該金属酸化物がITO(インジウム-錫酸化物)、酸化錫または酸化亜鉛のいずれかであることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の金属酸化物／フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はドライエッティング方法に関する。更に詳しくは本発明は、ヨウ化水素ガスを主体としたガスを用いて、インジウム-錫酸化物(以下ITOという)等の金属酸化物を不揮発性物質を発生することなくエッティングし、さらにその上にパターン形成のために成膜されてなる残存フォトレジスト膜を、下地となる金属酸化物を損傷することなく、高速でエッティング除去する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】金属酸化物薄膜の1つであるITO薄膜は、液晶ディスプレイの画素電極として用いられているが、配置方法として、ITOをTFTからみて上側に配置するトップITO方式と、下側に配置するボトムITO方式があり、そのどちらにおいても、より微細な加工技術が要求され、電極として定められた面積を付与したり、定められた位置に配置させるためにパターニングを行う必要がある。パターニングには、現在主として塩酸や王酸、塩化第二鉄等の酸を用いた湿式エッティング方法が用いられているが、液晶ディスプレイの高精細化の要求に応じて、更なる微細加工の必要性が生じている。

【0003】たとえば、高精細化の要求に応じて、その加工幅を4μm以下に、さらに近い将来において1μm程度にまでする必要がある。しかし湿式エッティングを用いた場合には、このような微細加工の要求に応じることができない。また、画素電極の区分け加工においては、隣接する1単位の画素の区切りを設けているが、この区切りで隣接画素からの映り込みを防止している。この区切り部分の幅をできるだけ小さくすることにより、画素電極面積を拡大することができるが、そのためには、エッティングの微細加工が必要となる。また、ITOをTFTの上部に配置するトップITO方式においては、湿式

エッティング方法では金属アルミ配線層を切断する可能性が高く、これが歩留り低下の原因となっている。そのため、ドライエッティング方式が用いられるようになっている。

【0004】また、湿式エッティングの問題として、エッティング残渣が浮遊し、デバイス上に残ってしまう。そのため、エッティング液を頻度高く交換する必要があり、エッティング液を大量に消費することになってしまう。

【0005】このような理由によって、湿式エッティングからドライエッティングに移行しつつあるのが現状であり、将来的にはドライエッティングがITOのエッティングにおいても主流になってくるものと考えられている。

【0006】金属酸化物を主体とするドライエッティング方式は、1989年に出版されたジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー(J. Electrochem. Soc. Vol. 136, No. 6, June 1989)において、ITOのヨウ化水素ガスを用いてのドライエッティングの報告がなされており、良好な結果を示している。また、1982年に開催されたウルトラソニック・シンポジウム(IEEE 198

2) Ultrasonics Symposium Proceedings, 346 1982)においては、酸化亜鉛(ZnO)をヨウ化水素ガスを用いてドライエッティングをした例についての報告がある。これらの報告は、ヨウ化水素ガスがITOやZnO等の金属酸化物のドライエッティングに好適であることを示している。ITOのドライエッティングとしては、容量結合型の13.56MHzの高周波電源を用いて、印加電極上に基板を設置することにより行う、RIE(Reactive Ion Etching)方式が一般的である。

【0007】ドライエッティングに用いられるガスとしては、メタン(CH<sub>4</sub>)と水素(H<sub>2</sub>)の混合ガス、塩素(Cl<sub>2</sub>)ガス、臭化水素(HBr)ガス等がある。しかし、これらのガスを用いる方法では、そのエッティング能力が装置に依存する可能性が高く、良好なエッティング特性を得られる範囲が狭いこと、またエッティング速度が低いことなどの問題がある。また、基板上に残る残渣物質の問題もある。残渣物質が特に問題となるのは、メタンと水素の混合ガスを用いる場合、あるいはメタンとアルゴンガスを用いる場合である。このメタンガス系を使用した場合においては、ITOのドライエッティングに際

しての保護膜として用いるレジストが、不揮発性の物質となり周囲に散乱し、残渣物質として問題となる。これに対して、ヨウ化水素ガスを用いたエッティング方法は、装置依存性が小さいこと、エッティング速度が先にあげたガス系に比較して早いことなどの特徴がある。さらに、少なくとも、基板上に残渣物質を残さないという特徴があり、現在ではヨウ化水素ガスを用いたエッティング方法が主流になりつつある。

【0008】HIを用いたITOのドライエッティングに関しては、特開平5-251400に開示されている。また、特開平6-151380には、ヨウ化水素とBC

13の混合ガスでエッチングできることが開示されている。さらに、特開平8-97190には、アルゴンガスをヨウ化水素ガスに混合して用いると、エッチング速度が800~900Å/分と高いことが開示されている。また、基板上には残渣を残さず、極めて良好なエッチングが可能であることも開示されている。しかしながら、ヨウ化水素ガスを用いたドライエッチングを行うと、黄色や白色の不揮発性物質が装置の内壁に付着し始め、ついにはエッチング自体を阻害するようになる。そのため、ある回数のエッチングを実施した後にチャンバーを開放し、中に付着した黄色や白色の不揮発性物質を、アルコール系の揮発性薬剤を用いて拭きとっている。

【0009】また、ヨウ化水素ガスを主体としたガスを用いてエッチングする際に、ITOの上にパターン保護のために高分子からなるフォトレジストを塗布しているが、このフォトレジストがヨウ化水素からなるアラズマを用いてエッチングした後は強固なものとなり、薄くてもその形状を保つという点において大きな効力を発揮する。そのため、ヨウ化水素を用いたドライエッチングは加工形状においても良好な特性が得られると期待され、その重要性はさらに高まっている。

【0010】一方、通常のフォトレジストは高分子からなり、酸素ガスを用いたアラズマにより容易にドライエッチングと同じ方法を用いて除去することができる。しかし、ヨウ化水素ガスからなるアラズマに曝されたフォトレジストでは、通常の酸素アラズマによるエッチング除去がしにくい。このようなフォトレジストを有効に除去できない限り、ヨウ化水素ガスを用いたドライエッチング方法は、金属酸化膜のバーニングという本来の目的のために、有効な方法とはならない。

【0011】この問題に対して、特開平8-146466は1つの解答を与えている。この方法では、ITOのバーニング加工において、フォトレジストを用い、ITOのエッチングにはヨウ化水素を用いている。この出願では、フォトレジストのエッチングにおいては、酸素アラズマに曝した後に湿式レジスト剥離による方法で加工を終了している。これは、ヨウ化水素ガスを用いてエッチングした後は、フォトレジスト表面にヨウ素元素が固着した状態になっていたり、フォトレジスト中に多量のヨウ素が打ち込まれた状態になっており、これがこのフォトレジスト膜の酸素エッチング除去を妨げていることによる。従って、フォトレジストの除去も含めて、全てのエッチング工程をドライ方式で行うことは、困難であるのが現状である。

$$0.0004 \leq X_{FI}^2 + Y_{NI}^2 \leq 0.045 \quad (1)$$

$$X_{FI} \geq 0 \quad (2)$$

$$Y_{NI} \geq 0 \quad (3)$$

によって規定されることを特徴とする(1)に記載の金属酸化物/フォトレジスト膜積層体のドライエッチング方法であり、

## \*【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ヨウ化水素ガスを用いた金属酸化物のドライエッチングを良好に行わしめるために、ドライエッチングの際に発生する不揮発性物質を発生させることなくエッチングを行い、かつフォトレジストの除去を容易にする方法を提供することにある。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の問題を解決すべく鋭意検討した結果、フッ素ガスおよびフッ素系化合物ガス(フッ素系ガス)および/またはと窒素ガスおよび窒素系化合物ガス(窒素系ガス)を混合したヨウ化水素ガスを主体としたガスを用いて、金属酸化物をエッチングすることにより、前記の不揮発性物質の発生を抑制すること、また、ヨウ化水素ガスを主体とするガスで金属酸化物をエッチングした後、フッ素系ガスと窒素系ガスに酸素ガスを混合したガスにより、バーニングの際に必要となる高分子からなるフォトレジストを、効率良くエッチング除去する方法を開発し、本発明を完成させるに至った。その結果、生産性の向上に大きく寄与できることになった。

【0014】すなわち、本発明は、(1)フォトレジスト膜をマスクとして、圧力0.1Pa~50Paの範囲にてヨウ化水素を含むガスを用いて形成したアラズマにて金属酸化物のドライエッチングを行った後に、圧力0.1~1000Paの範囲にて酸素を含むガスを用いて形成したアラズマにてフォトレジスト膜の除去を行うことにより、金属酸化物の回路バーニング加工を行う金属酸化物/フォトレジスト膜積層体のドライエッチングを行う方法において、フッ素ガスおよびフッ素系化合物ガスからなる群と、窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群の中から選んだ少なくとも一種のガスをヨウ化水素と混合したヨウ化水素を含むガスを用いて金属酸化物をドライエッチングすることを特徴とする金属酸化物/フォトレジスト膜積層体のドライエッチング方法であり、

【0015】(2)ヨウ化水素ガスの体積流量をG<sub>HI</sub>とし、フッ素ガスおよびフッ素系化合物ガスからなる群から選んだガスの体積流量をG<sub>FI</sub>とし、窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群から選んだガスの体積流量をG<sub>NI</sub>とし、体積流量比X<sub>FI</sub>をX<sub>FI</sub>=G<sub>FI</sub>/G<sub>HI</sub>と定義し、体積流量比Y<sub>NI</sub>をY<sub>NI</sub>=G<sub>NI</sub>/G<sub>HI</sub>と定義したときに、X<sub>FI</sub>およびY<sub>NI</sub>の満たす範囲が、(式1)、(式2)、(式3)

$$0.0004 \leq X_{FI}^2 + Y_{NI}^2 \leq 0.045 \quad (1)$$

$$X_{FI} \geq 0 \quad (2)$$

$$Y_{NI} \geq 0 \quad (3)$$

※【0016】(3)ヨウ化水素ガスの体積流量をG<sub>HI</sub>とし、フッ素・窒素系化合物ガスからなる群から選んだガスの体積流量をG<sub>FN1</sub>とし、体積流量比Z<sub>FN1</sub>をZ<sub>FN1</sub>

※50

$=G_{FNI}/G_{HI}$  と定義したときに、 $Z_{FNI}$  の満たす範囲 \* \* が、(式4)

$$0.02 \leq Z_{FNI} \leq 0.15$$

によって規定されることを特徴とする(2)に記載の金属酸化物/フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法であり、(4)(1)に記載のヨウ化水素を含むガスを用いて金属酸化物のドライエッティングを行った後に、圧力0.1~1000Paの範囲にて酸素を含むガスを用いて形成したプラズマにてフォトレジスト膜の除去を行う金属酸化物/フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法において、フッ素ガスおよびフッ素系化合物ガスからなる群と、窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群の中から選んだ少なくとも一種のガスを酸素ガスと混合した酸素を含むガスを用いてフォトレジス※

$$0.05 \leq X_{FO} + Y_{NO} \leq 6.0 \quad (5)$$

$$X_{FO} \geq 0 \quad (6)$$

$$Y_{NO} \geq 0 \quad (7)$$

によって規定されることを特徴とする(4)に記載の金属酸化物/フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法であり、

【0018】(6)酸素ガスの体積流量を $G_0$ とし、フ $\star$ 20 (式8)

$$0.05 \leq Z_{FNO} \leq 3.0 \quad (8)$$

によって規定されることを特徴とする(5)に記載の金属酸化物/フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法であり、

【0019】(7)(1)に記載のヨウ化水素を含むガスを用いて金属酸化物のドライエッティングを行った後に、圧力0.1~1000Paの範囲にて酸素を含むガスを用いて形成したプラズマにてフォトレジスト膜の除去を行う金属酸化物/フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法において、金属酸化物のドライエッティングを行った後に、圧力0.1~1000Paの範囲にて形成した酸素ガスプラズマ中にフォトレジスト膜を曝し、その後に(4)乃至(6)に記載の酸素を含むガスを用いてフォトレジスト膜の除去を行うことを特徴とする(1)に記載の金属酸化物/フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法であり、

【0020】(8)金属酸化物/フォトレジスト膜積層体をドライエッティング室内から取り出した後に、フッ素ガスおよびフッ素系化合物ガスからなる群と、窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群の中から選んだ少なくとも1種のガスを用いてドライエッティング室内において、圧力0.1~50Paの範囲にてプラズマを生起させることを特徴とする(1)乃至(7)のいずれかに記載の金属酸化物/フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法であり、(9)ドライエッティング室の内部表面が、ドライエッティング時において60℃以上300℃以下の温度範囲に維持されていることを特徴とする(1)乃至(8)のいずれかに記載の金属酸化物/フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法であり、

【0021】(10)ヨウ化水素を含むガスが、ヘリウム50

※トのドライエッティング除去を行うことを特徴とする(1)に記載の金属酸化物/フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法であり、

【0017】(5)酸素ガスの体積流量を $G_0$ とし、フッ素ガスおよびフッ素系化合物ガスからなる群から選んだガスの体積流量を $G_{FO}$ とし、窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群の体積流量を $G_{NO}$ とし、体積流量比 $X_{FO}$ を $X_{FO} = G_{FO}/G_0$ と定義し、体積流量比 $Y_{NO}$ を $Y_{NO} = G_{NO}/G_0$ と定義したときに、 $X_{FO}$ および $Y_{NO}$ の満たす範囲が、(式5)、(式6)、(式7)

★ $\star$ 素・窒素系化合物ガスからなる群から選んだガスの体積流量を $G_{FNO}$ とし、体積流量比 $Z_{FNO}$ を $Z_{FNO} = G_{FNO}/G_0$ と定義したときに、 $Z_{FNO}$ の満たす範囲が、

☆ム、ネオン、アルゴン、クリアトン、キセノン、水素のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする(1)乃至(9)のいずれかに記載の金属酸化物/フォトレジスト膜積層体のドライエッティング方法であり、

【0022】(11)該金属酸化物がITO(インジウム-錫酸化物)、酸化錫または酸化亜鉛のいずれかであることを特徴とする(1)乃至(10)のいずれかに記載の金属酸化物/フォトレジスト膜積層体のドライエッ

チグ方法である。

【0023】

【発明の実施の形態】液晶ディスプレー(以下LCDと言う)の表示電極として用いられるITO膜は、ガラス板等の基板上に形成され、エッティングによりバーニングされる。このバーニングにドライエッティングが用いられるようになって来ており、そのエッティングガスとしてヨウ化水素が用いられるようになって来ている。

【0024】ドライエッティングにおける本来の目的は、そのエッティングするものを望む形状に加工することであり、そのためにはフォトレジストを利用する手法が一般的に用いられている。フォトレジストは、スピノコーティング等の手法により10μm以下の厚みに薄くITO等の金属酸化物を被覆した後に、可視光や紫外線を用いた、露光工程、現像工程、加熱ベーリング工程を経てパターンを形成し、エッティング目的となるITOなどの下地層のエッティングを行う。エッティングが完了した後は、残存フォトレジストを除去するために、湿式法による剥離もしくは、酸素プラズマや塩素アラズマ等によるエッティングを行う。フォトレジストは、加工する対象となる40 材料を考慮して適宜、選択されるものである。

【0025】ITOを代表とする金属酸化物のドライエッティングを行う場合には、高分子からなるフォトレジストを用いる。このフォトレジストに要求される性能としては、加工対象となる材料に均一に、しかも10μm以下の厚みに薄く塗布できること、そして光やX線などの照射によって、容易にその結合状態を飛躍的に変化させることができる特性を有していることである。また、不要とされる部分は、現像というような手段によって容易に除去できることも必要であるし、さらに金属酸化物のドライエッティングに耐える特性を有していることも重要なポイントである。

【0026】金属酸化物の1つであるITOを加工対象とする場合においては、例えば、ボジ型のフォトレジストを用い、アルカリ可溶性のノボラック樹脂と感光剤であるナフトキノンジアジド化合物からなるものを用いることが一般に行われている。また、アクリル系のフォトレジストを用いた加工を行うことも手段の一つである。これはヨウ化水素ガスのプラズマに耐え、その形状を崩すことなく、数μm程度の緻密さにてITOのドライエッティングを行うことができるためである。フォトレジストの除去は、湿式による方法が取られるが、またプラズマを用いたドライ方式として、酸素ガスによるプラズマが用いられることが多い。酸素はプラズマによって励起解離され、フォトレジストの高分子鎖を切断することにより、二酸化炭素や水等の揮発性物質を形成し、フォトレジストを除去するのである。しかも、酸素プラズマ自体には、フォトレジストの下地層となるITOを損傷させることが少ないという利点がある。

【0027】ヨウ化水素ガスを用いたドライエッティングを行った場合、フォトレジストはより耐ドライエッティング性を有するようになり、ITO自体は設計されたパターン通りの良好なエッティング形状を有するようになることが認められている。その一方で、後処理工程においてフォトレジストの酸素プラズマによるエッティング除去が困難になってしまうのである。

【0028】これは、フォトレジスト自身をヨウ化水素のプラズマによりエッティングすることができない上に、ヨウ化水素中のヨウ素が、フォトレジストの上に固着した結果、耐プラズマ特性を有するに至ったものと考えられる。また、ヨウ素自身がフォトレジスト中に取り込まれることも考えられる。すなわち、ヨウ素がフォトレジスト上に固着している場合、ヨウ素自身がプラズマにより酸素と結合した物質等を形成し、揮発しにくい部分がフォトレジスト上に形成され、エッティングが阻害されると考えられる。また、ヨウ素がフォトレジストに取り込まれる場合については、ヨウ素自体が高分子鎖の中でバイナダーのような機能を示し、フォトレジストが耐プラズマ特性を有するに至ったものと推定することができる。これは、酸素は高分子を構成する炭素や水素と反応し、その構成分子を酸化することにより揮発性の二酸化

炭素や水等を形成するが、ヨウ素と反応した場合に形成されると考えられるヨウ化酸素系の化合物は揮発性の小さい物質であるため、酸素によるエッティングが有効でなくなるためであると考えられる。

【0029】従って、ヨウ素を含むフォトレジストのドライエッティングを行うためには、ヨウ素自身を揮発性の物質に戻せば良いことになる。ヨウ素分子ガスおよびヨウ化水素ガスは揮発性であり、これらの物質に変化させることができればヨウ素をフォトレジスト中から取り去ることができ、従ってヨウ素を含むフォトレジストのエッティングが可能になる。

【0030】ところで、ヨウ化水素を用いて金属酸化物のエッティングを繰り返し実施すると、装置内の内壁、ヴィーリングポート等に黄色や白色の残渣物質が付着してくる。さらに、この付着物が堆積してくると、エッティング速度の低下が生じ、ついにはエッティングが進行しなくなってしまう。そのため、この残渣物質の発生を確認した時点で、操作を停止し、装置を大気開放して、装置内に付着している残渣物をアルコール系の揮発性の薬剤にて拭き取る作業が必要になる。

【0031】この残渣物質を取り出し、しばらく大気中に放置すると、ねばねばとした液体状になり、ついには透明な液体になってしまう。この残渣物質をXPS(X-ray Photospectroscopy X線光電子分光法)を用いて分析したところ、三価のインジウムであることを示す、446eV付近に高いピーク値の存在を確認することができた。また、同じく445eVである一価のインジウムであることを示すピーク値を確認することができたが、これは小さなものであった。

【0032】また、ICP(Inductively Coupled Plasma 誘導高周波プラズマ)発光分析によりその組成を分析し、多くのヨウ素(I)の存在とインジウム(Indium)の存在を示すピークを確認した。

【0033】ヨウ化水素を用いたITOのエッティングの際に、発生する不揮発性物質は、装置内の特定の箇所に集中している。これは図1において示されているとおりである。プラズマの発生部の周辺部分にそって多く発生していることが認められる。逆に、プラズマに曝される箇所では不揮発性物質は発生していないことから、不揮発性物質は至るところに発生する可能性を有しているが、たとえばプラズマに曝される箇所において不揮発性物質が付着した場合には、プラズマ内の電子やイオンのエネルギーを受けて再揮発てしまい、付着が防止されていると考えられる。

【0034】また、プラズマの発生部の外周部分にそって多く不揮発性物質が存在していることから、この不揮発性の物質はプラズマの周囲に飛来するに至って生み出されるものであると推察される。ITOのエッティングにヨウ化水素が用いられるのは、エッティングの際に形成すると考えられる三ヨウ化インジウム(Indium triiodide)が高い

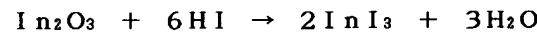
11

蒸気圧を有し、極めて蒸発し易い物質であるからである。それ故、付着したものもまた、InI<sub>3</sub>に関するものとして考えることができる。

【0035】文献による調査の結果、アントワーン(ANTOINE)の式が蒸気圧を推定するに際して極めて有効であり、この式を用いて、ヨウ素、ヨウ化水素等についてその蒸気圧を推定する。その結果を、図2に示している。また、同図には、測定したInI<sub>3</sub>の蒸気圧データもプロットしている。図2より明らかなようにヨウ素の蒸気圧はかなり低い。そこでヨウ素自体がInI<sub>3</sub>等の揮発性物質のバインダーとなり、その蒸気圧を著しく低減させ、不揮発性物質を形成すると考えることができる。

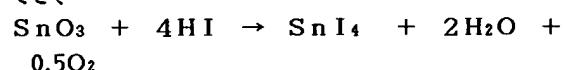
【0036】以上の結果から、本発明者らはこの不揮発性物質がInI<sub>3</sub>を主体とする物質であり、かつこれらがプラズマの強い影響下を離れて水(H<sub>2</sub>O)、ヨウ素、ヨウ素系のラジカル類とともに重合し、見かけの分子量を大きくしたものであると考えるに至った。

【0037】その理由として、ヨウ化水素を用いたITOのドライエッティングにおいて次のような機構が考えられる。すなわち、ドライエッティング自身は、ITOとヨウ化水素によるプラズマを利用した化学反応であり、従って、このエッティングの化学式は次のようになる。



【0038】これは、錫自身をITOにおける不純物と考え、インジウムを中心にして反応を考えた場合である。1モルのITOから2モルのInI<sub>3</sub>と3モルのH<sub>2</sub>Oが発生する。InI<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>Oとともに蒸気圧の高い物質であるので容易に揮発し、プラズマ中に多数存在することになる。

【0039】一方、錫においても同様に、考えることができ、



のような化学式を与えることができる。また、ヨウ化水素自身およびヨウ化水素が解離して発生したヨウ素ラジカルおよびヨウ素イオンもまた多数存在している。

【0040】ドライエッティングにより発生する揮発性物質であるInI<sub>3</sub>はプラズマ中に存在する。しかし、このInI<sub>3</sub>は分子量が495.4 (Inの原子量は114.8、ヨウ素の原子量は126.9である)もあり、かなり大きい分子量を有している。このように大きな分子量を有しているInI<sub>3</sub>が高い蒸気圧を有するのは、この化合物が分子において比較的極性が小さく、InI<sub>3</sub>分子同士で会合状態を形成しにくいためである。

【0041】プラズマ中においては、ヨウ化水素が解離したヨウ素ラジカルやまた解離後形成されたヨウ素分子、さらにH<sub>2</sub>O等も存在し、またInI<sub>3</sub>自体もプラズマのエネルギーを受けている。具体的には電子やイオンの衝突、あるいはラジカルとの衝突を経ている。InI<sub>3</sub>はプラズマ中においては多くのエネルギーを吸収す

10

20

30

40

50

ることが可能であるため揮発性を失うことはない。しかし、プラズマから少しでも離れると、H<sub>2</sub>O、ヨウ素分子及びヨウ素系のイオンやラジカルなどの物質と分子間力に基づく会合状態を形成し、さらに大きな分子化合物となり、揮発性を失い不揮発性物質として装置内壁に付着するものと考えられる。

【0042】従って、この会合状態を形成することを妨げるに必要な化学物質を供給し、会合させることなく装置外部にまで排気させれば、目的とするITOのドライエッティングの進行を妨げることなく、不揮発性物質の発生を防止することができるようになる。

【0043】すなわち、プラズマの周囲において蒸気圧の高い物質として浮遊しているInI<sub>3</sub>が、同じく浮遊しているヨウ素系ラジカルやヨウ素分子、そしてまたH<sub>2</sub>O分子と弱い分子間力によって結合し、またそれらがバインダーとして働き、InI<sub>3</sub>を主体とした不揮発性物質を形成する。そこで、このバインダーをInI<sub>3</sub>から引き剥がしてやれば、不揮発性物質の発生を抑制することができる。本発明はこの時に、ある特定の反応性ガスが有効であることを見いだしたのである。

【0044】会合状態を妨げるものとして代表的な物質は、例えばフッ素系の化合物である。しかも、プラズマ中に、フッ素ラジカルを多く形成する能力の高い、三フッ化窒素(NF<sub>3</sub>)、三フッ化塩素(C<sub>1</sub>F<sub>3</sub>)が好ましい。これらの三フッ化窒素(NF<sub>3</sub>)、三フッ化塩素(C<sub>1</sub>F<sub>3</sub>)が、不揮発性物質の除去、すなわち再蒸発に有効であるのは、会合状態にあって揮発性を消失させた状態にある物質の分子間力を切断し、再びInI<sub>3</sub>やヨウ素、H<sub>2</sub>O等の揮発性の高い物質に戻すことができるためである。

【0045】本発明者らは、これらフッ素系化合物ガスをヨウ化水素ガスに混合して、プラズマによるドライエッティングを行えば、不揮発性物質を形成することなく、ITOのドライエッティングが進行するのではないかと考えた。そこで、フッ素系化合物ガスとしてヨウ化水素ガスとほぼ等量の三フッ化窒素ガスを用いて、ITOのエッティングを実行したところ、確かに不揮発性物質の発生は抑制されたが、同時にITOのドライエッティングも進行しなくなってしまった。

【0046】これについては、以下のように推察することができる。プラズマにてITOのドライエッティングを進行せしめるのに有効なヨウ化水素から発生したイオンやラジカルは、これらフッ素系化合物が解離して形成されたイオンやラジカルと競争反応を生ずる。そのため、気相中においてのヨウ化水素ガスの解離が妨げられ、ITOのドライエッティングに必要な反応を生起させるに十分な活性種が得られなくなってしまったと考えられる。

【0047】この結果に対して、発明者らはあらためて不揮発性物質の発生を防止することができる条件について、鋭意検討を重ねた。その結果、ある条件において

は、ITOのドライエッティングの進行を妨げることなく、不揮発性物質の発生を防止することができることを見いたした。

【0048】フッ素系化合物ガスが与えるフッ素系ラジカルの存在がITOのエッティング速度に密接に関わっているとして、フッ素系化合物ガスとして選択された反応性ガスを供給することによって与えられるフッ素系ラジカルの量を、エッティングにより発生するインジウム元素当量の、例えば1倍からある倍率の範囲で、生成させる能力を有するような反応性ガスの量をヨウ化水素を含むガスに混合して用いる。

【0049】このフッ素系ラジカルの発生量がエッティングにより発生するインジウム元素当量の1倍よりも小さい場合には、十分な会合状態の形成を妨げることができず、不揮発性物質を生じせしめることになってしまう。そして、この反応性ガスが励起解離されて発生するラジカルの発生量がある倍率を超える範囲においては、該ラジカル量が過剰となり、ITOのドライエッティングを阻害することになってしまう。

【0050】しかし、実際上、フッ素系ラジカル量をエッティングにより発生するインジウム元素当量に対する比で制限することは難しい。なぜならば、エッティングされるべきITOの露出面積を規定した上で、必要なフッ素系ラジカル量を設定しなければならないが、このことが操作上、煩雑な要素を伴うからである。ましてや、ITOのエッティングにおける多くの面は、フォトレジストにより被覆されている状態であるために、ITOの露出面積は僅かである。

【0051】そこで、供給するヨウ化水素ガスの量によって反応性ガス量を実験的に決定する。この場合においては、ヨウ素の存在に注目するものである。すなわち、ITOのエッティングを実質の範囲において妨げることなく、不揮発性物質の発生を抑制するためのガス量を実験的に求める。

【0052】反応性ガスとして選定されるべきガスは、フッ素系ラジカルを生じせしめる物質として、三フッ化窒素( $NF_3$ )、三フッ化塩素( $ClF_3$ )、六フッ化硫黄( $SF_6$ )を選択することが好ましい。

【0053】以下、本発明のエッティング法について、本発明に用いた装置をも含めて具体的に説明する。エッティングに用いる装置を図1に示した。本発明で用いる装置は、ロードロック方式であり、ローディング室21からの基板の出し入れにより、エッティング室本体11を大気に曝すことなくエッティングを進行させることができる。基板51は、カソード電極61上に設置される。図1はR1Eという高周波平行平板容量結合型放電電極を用いて行うための装置であるが、本発明はこの装置に限定されるものではない。図1中に、本発明によらない方法でITOのドライエッティングを行った場合に生じる不揮発性物質の付着しやすい場所を、点線で囲って示してあ

る。

【0054】このフッ素系ラジカルおよびフッ素系イオンを与えるガスを用いてドライエッティングを実施した結果を後述の実施例において説明している。三フッ化窒素ガス( $NF_3$ )とヨウ化水素の混合ガスを用い、その混合比率を任意に変化させた時のエッティング速度の変化と、ドライエッティング装置内に設置したテストピースの重量変化を調査した結果を図3に示す。この図3の結果より明らかなことは、ヨウ化水素に混合する三フッ化窒素ガスの比率には適量が存在し、この適量よりも少ない時にはドライエッティングは進行するものの、不揮発性物質が多く付着する結果となる。さらにこの適量よりも多い時には不揮発性物質の発生は抑制されるもののドライエッティングの進行が抑制されることが認められる。

【0055】この図3の結果より、ITOのエッティングを実質の範囲において妨げることなく、不揮発性物質の発生を抑制するためには、ヨウ化水素ガスに対する三フッ化窒素ガス供給比を0.02以上、0.15以下の範囲に設定することが望ましいということが分った。

【0056】得られた結果をさらに詳しく述べる。ヨウ化水素の供給量は10sccm (standard  $cm^3/m$ )とし、三フッ化窒素ガスを供給しない条件にてエッティングを行った時、そのエッティング速度は1300Å/分であった。それに対して、ヨウ化水素に対する三フッ化窒素ガスの供給比を0.1に設定した時のエッティング速度は、ほぼ1300Å/分であり、供給比0.15以下の範囲では、エッティング速度は若干低下したものの、1000Å/分を超える高エッティング速度を維持することができた。

【0057】そこで、改めて、反応性ガスとして有効であったフッ素系化合物ガスである三フッ化窒素ガスを用いた場合に顯著な効果が確認できることについて、その原因を考察してみた。三フッ化窒素ガスに特徴的なことは、三フッ化窒素ガスがフッ素原子の他に、窒素原子を含んでいることである。このことは、単にフッ素ラジカルが効果があるのではなく、窒素原子がラジカルやあるいはイオンとして、フッ素系ラジカルと共同して働くことによって不揮発性物質の発生抑制に大きな効果をもたらしているのではないかと推定される。

【0058】そこで、フッ素ガスと窒素ガスを混合して、ヨウ化水素ガスと同時に流して、ITOのエッティングに用い、不揮発性物質の発生抑制効果を確認したところ、不揮発性物質の抑制に大きな効果をもたらすことが確認された。

【0059】図1中において、ヨウ化水素ガスのみを用いて行ったITOのドライエッティングを進行させた場合に生じる不揮発性物質の付着しやすい場所を点線で囲っている。その箇所に不揮発性物質の捕集を行う目的でテストピースを設置すると共に、印加電極上に、ITOを厚く形成したガラス基板を設置することにより、ヨウ化

15

水素ガスにフッ素ガスと窒素ガスを混合したガスを用いてドライエッティングを行い、ITOのエッティング速度と不揮発性物質のテストピース上の付着量を実際にプロットすることにより得たものが図4である。

【0060】本発明では、上記のフッ素ガス、窒素ガスの他に夫々、フッ素系化合物ガス、窒素系化合物ガスおよびフッ素元素と窒素元素の両方をその分子構造に含むガス（フッ素・窒素系化合物ガス）であっても同じように使用できる。

【0061】ここで、第1の反応性ガスとして、これらのガスとヨウ化水素ガスを含むガスすなわち、（a）フッ素ガスおよびフッ素系化合物ガスからなる群と窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群から選んだ少なく\*

$$0.0004 \leq X_{FI}^2 + Y_{NI}^2 \leq 0.045 \quad (1)$$

$$X \geq 0 \quad (2)$$

$$Y \geq 0 \quad (3)$$

によって規定される範囲である。この範囲を明確に示したのが図5である。

【0063】次に、フッ素・窒素系化合物ガスの場合、ヨウ化水素ガスの体積流量をG<sub>HI</sub>とし、フッ素・窒素系※20

$$0.02 \leq Z_{FNI} \leq 0.15 \quad (4)$$

によって規定される。

【0064】上記において、フッ素・窒素系化合物ガスは、フッ素ガスおよびフッ素系化合物ガスからなる群に属すると同時に、窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群にも属するガスであることに注目する必要がある。本発明におけるフッ素ガスおよびフッ素系化合物ガスからなる群に属するガスとしては、フッ素ガス、三フッ化窒素ガス、三フッ化塩素ガス、六フッ化硫黄ガス、六フッ化エタンガス、八フッ化四炭素ガス等があり、窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群に属するガスには窒素ガス、アンモニアガス、一酸化二窒素ガス、三フッ化窒素ガス等がある。三フッ化窒素ガスは、フッ素・窒素系化合物ガスであって、フッ素ガスおよびフッ素★

$$0.02 \leq Z_{FNI} \leq 0.15 \quad (4)$$

の範囲で規定されているが、（式1）

$$0.0004 \leq X_{FI}^2 + Y_{NI}^2 \leq 0.045 \quad (1)$$

におけるX<sub>FI</sub>でもあり、Y<sub>NI</sub>でもある。すなわち、

$$Z_{FNI} = X_{FI}$$

であり、かつ

$$Z_{FNI} = Y_{NI}$$

である。従って、（式1）における上限の場合として、Z<sub>FNI</sub> = 0.15のとき、これをそのまま（式1）に代入すると、

$$Z_{FNI}^2 + Z_{FNI}^2 = 0.15^2 + 0.15^2 = 0.045$$

となり、不都合なく成立していることが分かる。同様に（式1）の下限の場合として、

$$Z_{FNI} = 0.02 \text{ のとき、}$$

$$Z_{FNI}^2 + Z_{FNI}^2 = 0.02^2 + 0.02^2 = 0.0008 \quad (5)$$

16

\*とも1種とヨウ化水素ガスを含むガス、または（b）フッ素元素と窒素元素の両方をその分子構造に含むガス（フッ素・窒素系化合物ガス）の少なくとも1種とヨウ化水素ガスを含むガスを定義し、不揮発性物質の発生を抑制してITO等をドライエッティングするためのガスの流量条件を図4の結果から求める。

【0062】ヨウ化水素ガスの体積流量をG<sub>HI</sub>、フッ素ガスおよびフッ素系化合物ガスからなる群から選んだガスの体積流量をG<sub>FI</sub>、窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群から選んだガスの体積流量をG<sub>NI</sub>とし、体積流量比X<sub>FI</sub>、Y<sub>NI</sub>をX<sub>FI</sub> = G<sub>FI</sub> / G<sub>HI</sub>、Y<sub>NI</sub> = G<sub>NI</sub> / G<sub>HI</sub>と定義したとき、X<sub>FI</sub>およびY<sub>NI</sub>の満たす範囲が、（式1）、（式2）、（式3）

$$0.0004 \leq X_{FI}^2 + Y_{NI}^2 \leq 0.045 \quad (1)$$

$$X \geq 0 \quad (2)$$

$$Y \geq 0 \quad (3)$$

※化合物ガスからなる群から選んだガスの体積流量をG<sub>FNI</sub>とし、体積流量比Z<sub>FNI</sub>をZ<sub>FNI</sub> = G<sub>FNI</sub> / G<sub>HI</sub>と定義したときに、Z<sub>FNI</sub>の満たす範囲は、（式4）、

★系化合物ガスからなる群に属すると同時に、窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群にも属するガスである。この関係を具体的に図によって表示したものが図6である。この図で三フッ化窒素ガスは、二つの集合の重なりの部分に属する。従って、フッ素・窒素系化合物ガスは（式1）～（式3）において、G<sub>FI</sub>に含まれると同時にG<sub>NI</sub>にも含まれるガスであり、それゆえ、体積流量比X<sub>FI</sub>とY<sub>NI</sub>の両方に当てはまり、二重に計算されるべきガスである。

【0065】これを詳しく説明すると、フッ素・窒素系化合物ガスのヨウ化水素ガスに対する体積流量比Z<sub>FNI</sub>は、（式4）

$$0.02 \leq Z_{FNI} \leq 0.15 \quad (4)$$

☆0008

となり、（式1）の範囲にはいる。従って、（式4）が成立する三フッ化窒素ガスに代表されるフッ素・窒素系化合物ガスは、同時に（式1）によても表現されていることが分かる。

【0066】次に、エッティング室内壁を加熱することにより、揮発性を向上させることができるのでないかと考え、エッティング室にヒーターを設置し、85℃に保つことにより、そのヒーター部分においての不揮発性物質の付着状態を確認したところ、劇的に低下する範囲を見出すに至った。そして、その範囲を綿密に確認実験を行った結果、フッ素系ガス流量をヨウ化水素ガス流量に対して、体積流量比で0.02～0.22の状態におい

17

て、装置内壁を加熱することにより、不揮発性物質の発生を抑制しながら、かつITOのエッチングを妨げることなく、エッチング加工を行うことができたのである。

【0067】但し、ヨウ化水素ガスに対するフッ素系ガスの流量が、体積流量比で0.02よりも小さい場合においては、フッ素系ガスの不揮発性物質の発生抑制効果が小さい。この範囲では、エッチングは進行するものの不揮発性物質の発生も抑制できない状態になってしまうのである。さらに、ヨウ化水素ガスの流量に対するフッ素系ガスの流量が、体積流量比で0.22よりも大きい場合においてはフッ素系ガスの不揮発性物質の発生抑制効果が大きい。しかし、この範囲では、エッチングは阻害されてしまう。つまり不揮発性物質は発生しにくいものの、エッチングが停止してしまうことになる。従って、好適な範囲は、ヨウ化水素ガスに対するフッ素系ガスの流量が、体積流量比で0.02~0.22の範囲であることになる。但し、この時に、エッチング室の内壁は加熱されていることが好ましい。

【0068】不揮発性物質の発生抑制を促進するための加熱の条件は下記の通りである。すなわち、装置の内部表面の温度を60°C以上に加熱する機能を備えることが望ましい。特に100°C以上に加熱することにより、不揮発性物質の主たる構成物質であるInI<sub>3</sub>とヨウ素分子を蒸発せしめるのに有効となる。

【0069】しかし、300°C以上に加熱することは好ましくない。これは、300°C以上に加熱すると、三価であるInI<sub>3</sub>が熱エネルギーのために還元されてしまい、一価かつ蒸気圧の低いInIに変換してしまうからである。装置の内部表面の温度を60°C以上に加熱する機能を備えるとともに、300°C以上に加熱しない条件で行うことが望ましい。

【0070】ヨウ化水素ガスを用いたドライエッチングを行った場合、先に述べたように、フォトレジストは耐ドライエッチング特性を有するようになり、ITO自体\*

$$0.05 \leq X_{F0} + Y_{N0} \leq 6.0 \quad (5)$$

および(式6)、

$$X_{F0} \geq 0 \quad (6)$$

および(式7)、

$$Y_{N0} \geq 0 \quad (7)$$

によって規定される範囲である。この範囲を図7に示す。

【0075】さらに、(b)に相当するガスの場合における酸素ガスとの混合比率は以下のとおりである。酸素ガスを含む第2の反応性ガスの酸素の体積流量をG<sub>0</sub>と※

$$0.05 \leq Z_{FNO} \leq 3.0 \quad (8)$$

によって規定される範囲であることが好ましい。

【0076】ここで、注意すべきことは、第1の反応性ガスの項で述べたことと同様であるが、第2の反応性ガスに含まれるフッ素・窒素系化合物ガスは、フッ素ガスおよびフッ素系化合物からなる群から選んだガスである★50はまっている。

18

\*は設計されたパターン通りの良好なエッチング形状を有するようになることが認められている。その一方で、後処理工程においてフォトレジストの酸素プラズマによるエッチング除去が困難になってしまうのである。

【0071】これは、フォトレジスト自身をヨウ化水素のプラズマによりエッチングすることはできない上に、ヨウ化水素中のヨウ素が、フォトレジストの上に固着した結果、耐プラズマ特性を有するに至ったものと考えられる。また、ヨウ素自身がフォトレジスト中に取り込まれることも考えられる。

【0072】ヨウ素を再び揮発性の物質に戻すことの可能なガスとして、先に述べたフッ素ガスおよびフッ素系化合物ガス(フッ素系ガス)、窒素ガスおよび窒素系化合物ガス(窒素系ガス)、またはフッ素・窒素系化合物ガス等が挙げられる。本発明者らは、そこで、ヨウ素分子を含むフォトレジストの除去には、上記のガスに加えて酸素ガスを含む第2の反応性ガスが、ヨウ素分子を含むフォトレジストの除去に極めて優れていることを見出した。

【0073】すなわち、酸素ガスを含む第2の反応性ガスは、(a)酸素ガスと、フッ素ガスおよびフッ素系化合物ガスからなる群と窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群から選んだガス少なくとも1種を含むガス、または(b)酸素ガスと、フッ素・窒素化合物ガスを含むガスからなるものである。

【0074】ここで、(a)に相当するガスの場合における酸素ガスとの混合比率は以下のとおりである。酸素を含む第2反応性ガスの酸素の体積流量をG<sub>0</sub>とし、その中に含まれるフッ素ガスおよびフッ素系化合物からなる群から選んだガスの体積流量をG<sub>F0</sub>、窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群から選んだガスの体積流量をG<sub>N0</sub>とし、体積流量比をX<sub>F0</sub>、Y<sub>N0</sub>をX<sub>F0</sub> = G<sub>F0</sub>/G<sub>0</sub>、Y<sub>N0</sub> = G<sub>N0</sub>/G<sub>0</sub>とするとき、X<sub>F0</sub>およびY<sub>N0</sub>の満たす範囲は、(式5)、

40※したとき、その中に含まれるフッ素・窒素系化合物ガスの体積流量をG<sub>FNO</sub>とし、その体積流量比Z<sub>FNO</sub>をZ<sub>FNO</sub> = G<sub>FNO</sub>/G<sub>0</sub>

とすると、Z<sub>FNO</sub>の満たす範囲は、(式8)、

★と同時に、窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群から選んだガスの両者に相当するガスとして(式5)においてX<sub>F0</sub> = Z<sub>FNO</sub>、Y<sub>N0</sub> = Z<sub>FNO</sub>として計算され、(式8)の上限および下限において(式5)に当てはまっている。

【0077】高分子の結合を切断し、揮発性のガスを形成するためには酸素ガスが必要となる。しかし、反応性ガスを含みつつも、酸素ガスが本発明の範囲より多い場合には、高分子の切断が容易に進行することになるが、ヨウ素自体を揮発させることができないために、フォトレジストのドライエッティングを有効に進行させることができなくなってしまう。これに対して酸素ガスが、本発明の範囲より少ない場合においては、高分子鎖自体を切断することができなくなってしまうために、この場合においても高分子のドライエッティングが有効に進まない。

【0078】また、基体自身が250℃以下に加熱されている場合においても、高分子のエッティング除去を有効に進行させることができるようになる。好ましくは、基体自身が60℃以上、200℃以下に加熱されている場合であり、さらにより好ましくは80℃以上、150℃以下に加熱されている場合である。一般にフォトレジストの耐熱温度は150℃程度であるが、ヨウ素プラズマによりヨウ素を打ち込まれるとより高い温度においても耐える性質を有する。

【0079】ヨウ素を含むフォトレジストが耐エッティング特性を有していることから、パターン形成の立場から言えば、大変に好ましいフォトレジスト材料である。すなわち、通常のフォトレジスト膜よりも薄い膜にて十分にその役割を保つことができるため、通常よりも薄いフォトレジスト膜でそのバーニングを形成するという機能を十分に行うことができる。それゆえ、ヨウ素を含むために低下するエッティング速度、すなわちフォトレジスト除去速度の低下を補うためにフォトレジスト高分子膜自体を薄くすることにより、生産性の点においても優位なエッティングが行える。

【0080】そこで、この加工上の優位な点を活かしながら、エッティングを進行させる方法として、フォトレジストを塗布した金属酸化物のエッティングを進行せしめるために、ヨウ化水素ガスを用いたプラズマによりドライエッティングを行い、レジストの形状を崩すことなく良好なエッティングを可能にするとともに、該フォトレジストを湿式法に頼らず、プラズマを用いたドライ方式により除去する。しかも、ドライエッティングチャンバーのいずれの場所においても、ドライエッティングに伴う不揮発性物質の発生を極力低下させる形にて行うことを可能とする方法を見い出した。

【0081】フッ素ガスおよびフッ素系化合物ガスからなる群と窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群のなかから選んだすくなくとも1種のガスを、ヨウ化水素に混合して第1の反応性ガスとして金属酸化物の第1のドライエッティング工程に使用することによって、不揮発性物質の発生を極力低下させることを可能とした後に、同じくフッ素ガスおよびフッ素系化合物ガスからなる群と窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群のなかから選んだすくなくとも1種のガスを酸素ガスに混合し

て第2の反応性ガスとして、フォトレジスト膜を除去する第2のドライエッティング工程に使用するというのが本発明の1つである。

【0082】さらに、第1の反応性ガスを用いて、金属酸化物の第1のドライエッティング工程を行い、効率良くヨウ素を含むフォトレジストを除去するための方法として、一旦酸素ガスからなるプラズマに該金属酸化物/フォトレジスト膜積層体を曝した後に、酸素ガスを含む第2の反応性ガスを用いて、フォトレジスト膜を除去する第2のエッティング工程を行うことにより、より高速にて金属酸化物/フォトレジスト積層体のエッティング加工が可能となることが分り、この方法も本発明に含まれる。

【0083】第1の反応性ガスは、ヨウ化水素を主体としたガスによるドライエッティングにおいて、不揮発性の物質の発生を極力抑制するためのものであり、第2の反応性ガスはヨウ素が打ち込まれた、あるいはヨウ素が表面に固着したフォトレジストの酸素プラズマを用いたエッティングによる除去を容易ならしめるものである。そして、第1のドライエッティング工程と、第2のドライエッティング工程に挟まれた工程となる、酸素プラズマに曝す工程は、第2のドライエッティング工程をより迅速に終了させるために極めて有効な方法となるのである。

【0084】この2つの反応性ガスはほぼ同じ構成を持っているのに、その役割は矛盾しているもののように思える。第1の反応性ガスの役割は、ヨウ素元素がバインダーとなって重合した不揮発性の物質の発生を抑制することにあり、不揮発性物質を残さない良好なエッティングを進行せしめる。一方、第2の反応性ガスの役割は、酸素プラズマによるエッティングにより、高分子フォトレジストが分解し、揮発成分となることを第1の工程で打ち込まれたヨウ素がバインダーとして阻害している働きを、ヨウ素を揮発させるように逆に働きかけることによって、フォトレジストのエッティングの働きを促進させるようになるものである。

【0085】フォトレジストのエッティング除去の試験について述べる。用いたフォトレジストは、アクリル系の樹脂とアクリル系のモノマーを用いて、ITO膜上に塗布したものである。その後は、通常の方法にのっとり、パターン形状での紫外線照射、現像処理、そして加熱ベーリングにより固化したものを酸素プラズマによるエッティングを試みた。約13Paの圧力条件にて、2000Å/分を超える高速のエッティング速度が得られ、十分な性能を示した。次に、ヨウ化水素プラズマの効果を確認するために、フォトレジスト膜の形成を行った後に、ITOをヨウ化水素のプラズマに曝しドライエッティングして、ITOを除去した後に酸素によるエッティングを行ったところ、そのエッティング速度は大幅に低下し、100Å/分に満たない極めて遅いものであった。

【0086】そこで、フッ素・窒素系化合物ガスとして

21

三フッ化窒素ガスを反応性ガスとして酸素ガスに混合することにより、フォトレジスト膜のエッチング効果を確認した。用いたフォトレジスト膜は、ヨウ化水素を主体とするガスからなるプラズマに曝すことによりドライエッチングを行った後のものである。反応性ガスとしての三フッ化窒素ガスと酸素ガスの混合比は1:2、すなわち酸素ガスを含む第2の反応性ガスの酸素ガスに対する三フッ化窒素ガスの体積流量比 $Z_{FNO}$ は、0.5である。700Å/分程度のフォトレジスト膜のエッチング速度が得られ、従って、単に酸素ガスのみによるプラズマエッチングでは到底得られない高速のヨウ素を含むフォトレジストのエッチングが可能となった。

【0087】さらに、ヨウ化水素を含むガスによるITOのドライエッチング後のフォトレジスト膜をドライエッチングによる除去をよりよく行うために、まず、酸素ガスによるプラズマに曝し、その後に三フッ化窒素ガスを反応性ガスとして酸素ガスに混入させたガスを用いてフォトレジスト膜のエッチングを実施した。このときも、第2の反応性ガス中の酸素ガスに対する三フッ化窒素ガスの体積流量比 $Z_{FNO}$ は0.5である。この酸素ガスを含む第2の反応性ガスを用いて、ヨウ化水素プラズマに曝したフォトレジスト膜のエッチングにおいて、1000Å/分を超えるエッチング速度を得ることができた。

【0088】このとき、あらかじめ酸素プラズマに曝すことを行っておけば、エッチング室の内壁に付着している少量の不揮発性物質が酸素プラズマによりさらに不揮発性の高い物質に変化させられることにより安定化し、その結果、再びフォトレジスト上に付着することができると推定される。

【0089】従って、ITOを主体とした金属酸化物/フォトレジスト積層体のドライエッチングを行うに際して、ヨウ化水素を含む第1の反応性ガスからなるプラズマを用いて金属酸化物をドライエッチングする第1の工程とおよび、酸素ガスを含む第2の反応性ガスを用いたプラズマにより、フォトレジストをエッチング除去する第2の工程とおよび、第1の工程と第2の工程の間に、酸素ガスによるプラズマに曝す工程を加えることにより、金属酸化物/フォトレジスト積層体のドライエッチングを高速に行なうことが出来るのである。そして、第1及び第2工程において用いる反応性ガスは、前述の流量条件(式1～式8)を満す必要がある。

【0090】本発明の反応性ガスとして好適なガスは、フッ素・窒素系化合物ガスとして、三フッ化窒素がある。フッ素系ガスとしては、フッ素、三フッ化塩素、六フッ化硫黄、六フッ化エタン、八フッ化四炭素等がある。窒素系ガスとしては窒素、アンモニア、ヒドロジン、一酸化二窒素、酸化窒素等がある。

【0091】また、ヨウ化水素を用いてITOのドライエッチングを行うのに、好適な圧力条件は、0.1Pa

22

～100Paの範囲である。さらに好ましくは、0.5Pa～20Paの範囲である。この圧力よりも低い場合には、ガス自体の排気が主であり、RIEを基盤とする平行平板型の放電電極では、放電を形成するのに十分な量のガス量を装置内に保つことができない。さらに、この圧力範囲よりも高い圧力条件にては、プラズマによって解離が進行し、その結果、不揮発性物質の形成がより進行する形となってしまう。その結果、ドライエッチング速度が低下する結果となり、好ましい状況とは言えなくなってしまう。また、RIEの特徴である異方性のエッチングが困難となり、良好なドライエッチング特性を有することができなくなってしまう。さらに、エッチングに用いるチャンバーの内壁や覗き窓が加熱されていることも好ましい効果をもたらす。フォトレジストのエッチングはITO自体のエッチングの終了後に引き続き行われるものであり、第2の反応性ガスを用いたフォトレジストのエッチング工程時にも、チャンバー内壁等が60°C以上、300°C以下に加熱されている状態は極めて有効である。さらに好ましくは、チャンバー内壁等を80°C以上、200°C以下である。

【0092】以上開示してきた方法により、金属酸化物/フォトレジスト積層体のドライエッチングにおいて、金属酸化物のエッチングの進行を妨げることなく、不揮発性物質の発生を十分に抑制することができる。しかし、用いる第1の反応性ガスは、不揮発性物質の発生抑制に効果がある一方で、金属酸化物のドライエッチングの進行を抑制する効果があるため、適切な範囲での運転が必要になってくる。この方法を用いても完全に不揮発性物質の発生を抑制した上で、ドライエッチングを運転し続けることは困難である。僅かながらでもチャンバー内壁に不揮発性物質が付着する結果となってしまう。そして、長時間に渡り運転を継続する中で、これらの不揮発性物質を除去する必要が生じるのである。

【0093】そこで、本発明者らは、ドライエッチング対象となっている金属酸化物/フォトレジスト積層体をチャンバーから取り去った後で、不揮発性物質を簡便に除去しうるための方法として、第3の反応性ガスをドライエッチングの装置に供給するとともに、プラズマを生起せしめて、不揮発性物質を除去する方法を開発した。これは、フッ素・窒素系化合物ガス、もしくはフッ素系ガスと窒素系ガスが任意の体積割合で混合されたガスよりなることを特徴とする、第3の反応性ガスをチャンバー内の不揮発性物質の除去のためのクリーニングガスとして使用する。

【0094】例えば、フッ素・窒素系化合物ガスとして、三フッ化窒素ガスを用いた不揮発性物質の除去を試みた場合、極めて良好なクリーニング効果を確認することができた。三フッ化窒素ガスを用いた場合、2時間のヨウ化水素ガスを用いてのITOのドライエッチングの後に、三フッ化窒素ガスを用いた場合には2時間後には

23

とんど不揮発性物質を残していない状態にまで除去することができた。

【0095】第3の反応性ガスとして選択すべきものは、フッ素系ガスを単独に用いることも、また窒素系ガスを単独に用いることもできる。しかし、フッ素系ガスを単独に、あるいは窒素系ガスを単独に用いるよりも、両者を混合して用いる方が不揮発性物質の除去という点においてより効果的である。

【0096】不揮発性物質を付着させるためのテストピース上の付着物の組成分析を行うことにより、不揮発性物質の除去の程度を確認することができる。例えば、SUS製の板をドライエッティング室に設置したのちに、ITOを電極上に設置した状態で、ヨウ化水素ガスを用いたプラズマを形成することにより発生した不揮発性物質を集め。集めた不揮発性物質の組成をAES(オージュ電子分光分析法)およびICP(誘導結合プラズマ)発光分析法により決定することができる。続いて、発生させた不揮発性物質をそのままドライエッティング室においていたままの状態で、第3の反応性ガスによるプラズマを形成したのちにテストピース上の付着物の組成を確認することにより、不揮発性物質の変化を確認することができる。不揮発性物質そのものの組成は、In(インジウム)とI(ヨウ素)、そしてSi(シリコン)を主体とするものであった。シリコンについては、ドライエッティング室内においてシリコン系のガスを多量に用いた経緯があり、そのために検出されたものであるが、本発明においては関係がない。

【0097】この不揮発性物質を第3の反応性ガスである三フッ化窒素ガスからなるプラズマに曝すことにより、不揮発性物質の付着量は大きく低減させることができた。組成については、特にIn、I等を大幅に低減させることができた。またITOの中に含まれているSn(錫)も大きく低減させることができた。しかし、酸素や炭素についてはその組成は変化が見られなかった。一方、三フッ化窒素ガスの影響だと思われるフッ素のピークが検出された。同様の傾向は、フッ素ガス、三フッ化塩素ガスを用いた場合にも確認することができた。

【0098】尚、第1の反応性ガスのうち、ヨウ化水素を主たる成分とするガスにおいては、ヘリウム、ネオニン、アルゴン、クリアトン、キセノン等の不活性ガスを混ぜることも可能である。これらは、電極、特に高周波印加電極に対して、正のイオンをもって衝突することができるために、ドライエッティングのエッティング速度の向上、さらに異方性エッティング性能を向上させることができ\*。

エッティング条件： 基板設置

印加電極側

13.56MHz (RF)

周波数

200W

RF電力

78.5cm<sup>2</sup>

電極面積

7 Pa

装置内圧力

ヨウ化水素ガス 10sccm

24

\*待される。

【0099】また、ヨウ化水素ガスを含む第1の反応性ガスに、水素ガスを混合することもできる。しかし、水素ガスが、ヨウ化水素ガスを希釈し、ヨウ化水素ガスの持つドライエッティング性能を低下させてしまうことは好ましくない。好適な量としては、ヨウ化水素ガス体積の10倍以下である。

【0100】反応性ガスから反応性ラジカルを製造する機能を、エッティングを行うためプラズマを発生させる機構と同一の装置を用いて行う。新たに、反応性ラジカルを製造する機能をもつ設備を設けることは、既存の装置に負担を強いることになり、好ましい方法ではない。現状の装置に対して、ガスを加えることによって達成できることが本発明の特徴である。

【0101】本発明のエッティング装置は、高周波電極に印加する周波数が1MHz以上、150MHz以下であることを特徴としている。さらに好ましくは、5MHz以上、80MHz以下であり、最も好ましくは13.56MHz以上、50MHz以下である。高周波電極に印加する周波数については、周波数をあげることにより、そのラジカル発生量が向上する。そのため、周波数を高くすることによって、ITOのドライエッティング速度を向上させることができるようになる。

【0102】しかし、高周波電極に印加する周波数を高くするに従い、自己バイアス電圧を低下させることになる。その結果、基板に衝突する正イオンの量が抑制されてしまい、ドライエッティング速度の低下という現象が見られるようになる。それ故、好適な高周波電極に印加する周波数に制限が加えられる。

【0103】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

実施例1

容量結合型の高周波電極を備えた装置の印加電極上に、マグネットロンスペッタにより形成した厚み1μmのITO薄膜基板を設置し、真空引きを行った。1×10<sup>-2</sup>Pa以下の真空度が得られた後に、ヨウ化水素ガスと三フッ化窒素ガスを流し、ドライエッティングを行った。また、ドライエッティング速度を正確に算出するために、

【0104】

40 ポリイミドテープをITO薄膜基板に張りつけ、ドライエッティング前後の減少厚みより、そのドライエッティング速度を算出した。

25

【0105】上記条件にて5分間のドライエッチングを三フッ化窒素ガスを0sccmから2sccmの範囲にて実施し、そのドライエッチング速度を算出した。その結果を図3に示す。

【0106】三フッ化窒素ガスを流さない条件、すなわちヨウ化水素ガスのみで三フッ化窒素ガスの流量が0sc  
cmの時においては、1300Å/分のドライエッチング速度が得られた。次に、ヨウ化水素ガスのガス流量を一定としたまま、三フッ化窒素ガスの流量を増加させていくと、ITOのドライエッチング速度が低下した。しかし、三フッ化窒素ガスの流量が1.5sccmまでの範囲においては、そのドライエッチング速度として1300Å/分を維持することができた。そして三フッ化窒素ガスの流量を2sccmにすると、ドライエッチング速度が殆ど0Å/分にまで低下した。さらにそれ以上三フッ化窒素ガスの流量を増加させても、もはやドライエッチングは進行しなくなった。

#### 【0107】実施例2

実施例1と同じく、容量結合型の高周波電極を備えた装置

エッチング条件： 基板設置

周波数	13.56MHz (RF)
RF電力	200W
電極面積	78.5cm <sup>2</sup>
装置内圧力	7 Pa
ガス流量	ヨウ化水素ガス 10sccm 三フッ化窒素ガス 0~2sccm

エッチング時間

壁温度

印加電極側

エッチング時間	2時間
壁温度	初期において室温

※ヨウ化水素ガスと三フッ化窒素ガスの供給比をとっている。この図3より、ヨウ化水素ガスと三フッ化窒素ガスの併用によりITOのエッチングは進行するが、不揮発性物質の発生を極力抑制することに有効な範囲の値が存在していた。その範囲が0.02~0.15であること確認できた。

#### 【0113】実施例3

実施例1と2と同じように、容量結合型の高周波電極を備えた装置の印加電極上に、マグネトロンスパッタによりガラス基板上に形成した厚み1.5μmのITO薄膜基板を設置し、真空引きを行った。1×10<sup>-2</sup>Pa以下の真空度が得られた後に、ヨウ化水素ガスと窒素ガスとフッ素ガスを流し、ドライエッチングを行った。また、ドライエッチング速度を正確に算出するために、ポリイミドテープをITO薄膜基板に張りつけ、エッティング前後の減少厚みより、そのエッティング速度を算出した。

#### 【0114】

【0112】以上、実施例1と実施例2の結果を総合して、ITOのドライエッチング速度と、不揮発性物質の発生量をプロットしたものが、図3である。横軸には、※50

26

三フッ化窒素ガス 0~2sccm

5分

初期において室温

\*置を用いた。しかし、実施例2においては、不揮発性物質の発生およびその抑制効果を明確にするために、高周波電極の印加電極上に、ガラス板を設置し、EB蒸着装置に用いる直径1cmのITOペレットを20個を、その露出部分面積が約25cm<sup>2</sup>となるように配置した後に、真空引きを行った。1×10<sup>-2</sup>Pa以下の真空度が得られた後に、ヨウ化水素ガスと三フッ化窒素ガスを流し、ドライエッチングを行った。さらに、装置内壁に不揮発性物質が付着する場所にSUS製のテストピースをポリミドテープにて張りつけ、所定時間、ドライエッチングを実施した後に、その重量を測定した。

【0108】SUSのテストピースは表面積は約3cm<sup>2</sup>であり、その両端をポリイミドにて止めることにより、露出部分の面積を2cm<sup>2</sup>となるようにした。SUSのテストピースの厚みは、0.3mmである。重量を測定するのに用いたのは、0.01mgまでの測定が可能な、ザルトリウス製電子天秤である。

#### 【0109】

40 【0113】実施例3  
実施例1と2と同じように、容量結合型の高周波電極を備えた装置の印加電極上に、マグネトロンスパッタによりガラス基板上に形成した厚み1.5μmのITO薄膜基板を設置し、真空引きを行った。1×10<sup>-2</sup>Pa以下の真空度が得られた後に、ヨウ化水素ガスと窒素ガスとフッ素ガスを流し、ドライエッチングを行った。また、ドライエッチング速度を正確に算出するために、ポリイミドテープをITO薄膜基板に張りつけ、エッティング前後の減少厚みより、そのエッティング速度を算出した。

#### 【0114】

27

エッティング条件： 基板設置  
 周波数  
 RF電力  
 電極面積  
 装置内圧力  
 ガス流量

エッティング時間  
 壁温度

【0115】ヨウ化水素ガスのみを流した条件においては、1300Å/分のドライエッティング速度が得られた。さらに、ヨウ化水素ガスのガス流量を一定としたまま、窒素ガスおよびフッ素ガスの流量を変化させ、それぞれそのドライエッティング速度を測定した。その結果、得られたエッティング速度の結果から、1000Å/分以上の速度を有する実施点を○とし、1000Å/分未満のドライエッティング速度の実施点を●として区分けし、図4に図示した。その結果、窒素ガス流量およびフッ素ガス流量の増加に伴い、ドライエッティング速度が低下する実施点が明瞭に存在することが確認できた。

【0116】これらの実施点を簡単に表示すると、  
 $(\text{窒素流量})^2 + (\text{フッ素流量})^2 \leq 4.5 \text{ sccm}^2$   
 にて表される範囲において、1000Å/分以上のエッティング速度を確認することができた。

【0117】実施例4

実施例3と同じく、容量結合型の高周波電極を備えた装置を用いた。しかし、実施例4においては、不揮発性物質

エッティング条件： 基板設置  
 周波数  
 RF電力  
 電極面積  
 装置内圧力  
 ガス流量

エッティング時間  
 壁温度

【0120】上記条件にて5分間のエッティングを窒素ガスを0sccmから3sccmの範囲で、そしてフッ素ガスを同じく0sccmから2.5sccmの範囲で流した場合の結果について図4にまとめている。図に○の上に小さく数字が書き込まれているが、これがテストピースであるSUS基板上に付着した不揮発性物質の重量である。単位はmg/cm<sup>2</sup>とし、単位面積あたりの重量にて表示している。

【0121】ヨウ化水素ガスのみを流した条件においては、0.32mg/cm<sup>2</sup>の不揮発性物質が得られた。さらに、ヨウ化水素ガスのガス流量を一定としたまま、窒素ガスおよびフッ素ガスの流量を変化させた結果について※50

28

印加電極側  
 13.56MHz (RF)  
 200W  
 78.5cm<sup>2</sup>  
 7 Pa  
 ヨウ化水素ガス 10sccm  
 窒素ガス 0~3sccm  
 フッ素ガス 0~2.5sccm

10分

初期において室温

\*質の発生およびその抑制効果を明確にするために、高周波電極の印加電極上に、ガラス板を設置し、EB蒸着装置に用いる直径1cmのITOペレットを20個、その露出部分面積が側面積も合わせて、約25cm<sup>2</sup>となるよう配置した後に、真空引きを行った。1×10<sup>-2</sup>Pa

以下の真空度が得られた後に、ヨウ化水素ガスと窒素ガスおよびフッ素ガスを流し、以下の条件にてドライエッティングを行った。さらに、装置内壁に不揮発性物質が付着する場所にSUS製のテストピースをポリミドテープにて張りつけ、所定時間、ドライエッティングを実施した後に、その重量を測定した。

【0118】SUSのテストピースは表面積は約3cm<sup>2</sup>であり、その両端をポリイミドにて止めることにより、露出部分の面積を2cm<sup>2</sup>となるようにした。SUSのテストピースの厚みは、0.3mmである。重量を測定するのに用いたのは、0.01mgまでの測定が可能な、ザルトリウス製電子天秤である。

【0119】

印加電極側  
 13.56MHz (RF)  
 200W  
 78.5cm<sup>2</sup>  
 7 Pa  
 ヨウ化水素ガス 10sccm  
 窒素ガス 0~3sccm  
 フッ素ガス 0~2.5sccm

90分

初期において室温

※それぞれそのSUS基板上に発生した不揮発性物質の付着量を測定した。ヨウ化水素ガスの他は1sccmのフッ素ガスのみを用いた場合においては、その不揮発性物質の付着量は0.27mg/cm<sup>2</sup>となり、わずかではあるが、確かに減少していた。

【0122】これに対して、ヨウ化水素ガスの他は窒素ガスのみを、1sccmを流した条件にて発生した不揮発性物質の量は0.16mg/cm<sup>2</sup>であり、不揮発性物質の発生を抑制するという観点からはさらに好ましい結果であった。また、80℃に加熱したテストピース上に付着したものについてその重量を測定した結果、さらに減少していた。これらの80℃に加熱したサンプルの不揮発性

物質の重量について測定した結果については、○の右側にその数値を小さい数字にて記入している。フッ素ガス流量 1 sccm の条件でかつ窒素ガス流量 0. 5 sccm および 1 sccm に対して、それぞれ加熱しない場合よりも小さい値である、0. 08 mg/cm<sup>2</sup>、0. 02 mg/cm<sup>2</sup>となつており、80°C の加熱が有効に働いていた。

【0123】さらに、窒素ガスのみを流した場合においても加熱は有効であり、窒素ガス 1 sccm に対して、不揮発性物質の重量は 0. 06 mg/cm<sup>2</sup> となつており、加熱無しに対して低下していた。これらの結果をまとめると、下記の示す範囲において、不揮発性物質の発生量の抑制に効果のあることが確認できた。すなわち、

$$0.04 \text{ sccm}^2 \leq (\text{フッ素流量})^2 + (\text{窒素流量})^2$$

である。また、窒素ガスのみでも、フッ素ガスのみでも不揮発性物質の低減に効果があることがわかった。以上、2点を整理すると、

$$(\text{フッ素流量}) \geq 0 \text{ sccm}$$

$$(\text{窒素流量}) \geq 0 \text{ sccm}$$

の範囲で有効となることが確認できた。さらに、チャーバーの内壁を加熱することにより、不揮発性物質の発生量は大きく低減した。

【0124】以上、(実施例3)および(実施例4)の結果より、1000 Å/s 以上のドライエッティング速度を有し、かつ、不揮発性物質の発生量を極力抑制することに効果のある範囲は、以下のようになる。すなわち、  

$$0.04 \text{ sccm}^2 \leq (\text{窒素流量})^2 + (\text{フッ素流量})^2 \leq 4.5 \text{ sccm}^2$$

であり、かつ

$$(\text{フッ素流量}) \geq 0 \text{ sccm}$$

$$(\text{窒素流量}) \geq 0 \text{ sccm}$$

となる。

エッティング条件：	基板設置
	周波数
	RF電力
	電極面積
	装置内圧力
	ガス流量
エッティング時間	
壁温度	

【0129】さらに酸素ガスと三フッ化窒素ガスの混合ガスによるプラズマエッティングを行った。プラズマの条件

エッティング条件：	基板設置
	周波数
	RF電力
	電極面積
	装置内圧力
	ガス流量
ガス流量	
エッティング時間	

## \* 【0125】実施例5

マグネットロンスパッタによりガラス基板上に形成した厚み 0.3 μm の ITO 薄膜付き 10cm 角基板に、アクリル系樹脂とアクリルモノマーからなる混合物のフォトレジスト 0.5 g をアセトン 2.5 g に溶かしたものをスピンドルコーティング法により薄く塗布した。これを 80°C の温度条件にて 20 分間保ち、乾燥させた後、所定のパターンに従って、紫外線照射を行った。用いたフォトレジストはネガタイプである。その後、炭酸二ナトリウム (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 1% 溶液にて現像処理した後、さらに 80°C の温度条件にて 10 分間保持し固着させた。このようにしてパターン形成したフォトレジストの厚みは 1.1 μm ~ 1.2 μm の範囲にあった。

【0126】このようにして、ITO 上に高分子レジストを形成した基板を容量結合型の高周波電極を備えた装置の印加電極上に設置し、真空引きを行った。1 × 10<sup>-2</sup> Pa 以下の真空度が得られた後に、ヨウ化水素ガスに対して、三フッ化窒素ガスを 10% の割合で混合させたガスを流し、以下に示す条件にてエッティングを行った。また、ドライエッティング速度を正確に算出するため、ポリイミドテープを ITO 薄膜基板に張りつけ、エッティング前後の減少厚みより、そのエッティング速度を算出した。

【0127】なお、エッティングに用いた ITO 薄膜基板は、ガラス基板上に ITO のターゲットを用いてスパッタリングにて形成したものである。スパッタリングに用いたターゲットの組成は、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 90%、SnO<sub>2</sub> が 10% であり、直流放電により形成したものである。

## 30 【0128】

\*

印加電極側	
	13.56 MHz (RF)
	200W
	78.5 cm <sup>2</sup>
	40 Pa
ガス流量	ヨウ化水素ガス 10 sccm
	三フッ化窒素ガス 1 sccm
エッティング時間	5 分
壁温度	初期において室温

※ 件は下記のとおりである。

印加電極側	
	13.56 MHz (RF)
	200W
	78.5 cm <sup>2</sup>
	40 Pa
ガス流量	酸素ガス 8 sccm
ガス流量	三フッ化窒素ガス 4 sccm
エッティング時間	10 分

31

32

## 壁温度

【0130】この結果、フォトレジストはほぼエッチング除去されており、かつパターンにそってITOのエッチングも行われた。結果的に、フォトレジストのエッチング速度は約700Å/分であった。

## 【0131】実施例6

## 酸素プラズマ条件：基板設置

周波数

RF電力

電極面積

装置内圧力

ガス流量

エッチング時間

壁温度

この結果、フォトレジストはほぼエッチング除去されており、かつパターンにそってITOのエッチングも行われていた。結果的に、フォトレジストのエッチング速度は約1000Å/分であった。

## 【0132】比較例1

ヨウ化水素ガスを用いたITOのエッチングは行わず、フォトレジストの酸素プラズマによるエッチング速度のみを測定することを行った。酸素プラズマによるエッチング条件は、三フッ化窒素を用いない他は実施例5と同じである。用いた基板も実施例5と同じ、ITO上にアクリル系のフォトレジストをスピンドルコートィングしたものであるが、酸素プラズマにより得られたエッチング速度は下記の通りであった。

酸素プラズマ時間 3分の場合 : 2300Å/分

酸素プラズマ時間 5分の場合 : 2400Å/分

以上、酸素プラズマによりヨウ素を含まないフォトレジスト自身は、2000Å/分を越える高いエッチング速度を有することが認められた。

\*

## 初期において室温

\*さらに酸素プラズマ処理を、第1の工程であるITOのエッチング工程と、第2の工程であるフォトレジストのエッチング工程の間に実施した。酸素プラズマの条件は下記のとおりである。

## 印加電極側

13.56MHz (RF)

200W

78.5cm<sup>2</sup>

40Pa

酸素ガス 10sccm

2分

## 初期において室温

## ※【0133】比較例2

ヨウ化水素ガスを用いたエッチングを、実施例5と同様に行なった。しかし、酸素プラズマだけにてフォトレジストの除去を試みた。酸素プラズマの条件も三フッ化窒素を用いない他は実施例5のものと全く同様である。ITOのエッチングは行われていたが、フォトレジストの除去はほとんど進行していなかった。しかし、段差が確認できたので、その段差から推定したエッチング速度は100Å/分程度であった。このエッチング速度は実用化を図るには不十分な結果であった。

## 【0134】比較例3

実施例2と同じようにITOペレットを設け、ヨウ化水素ガスを主体としたガスによるドライエッチングの試験を行なった。また、テストピースについても、実施例2と同じようにSUSのテストピースを設け、その上に発生した不揮発性物質をAESとICPを用いてその組成を測定した。

30

## 印加電極側

13.56MHz

200W

78.5W

27Pa

ヨウ化水素ガス 10sccm

2時間

## 初期において室温

★り、また六フッ化硫黄ガスについても試験を行なった。なお、下記のクリーニング条件においては、三フッ化窒素ガスを用いた場合のみを示すが、他のガスについてもその条件はガスが異なるだけで、同じである。ただ、三フッ化塩素を用いた場合のみ、チャンバーの壁温度を120℃にした。

## 印加電極側

13.56MHz

200W

測定によって得られた結果を表1に示す。この結果より主成分は、InとIであることが分かる。

## 【0135】実施例7

第3の反応性ガスを用いて、発生している不揮発性物質の除去の効果を確認するための試験を行なった。試験方法は、比較例3と同じである。選択された反応性ガスは、三フッ化窒素ガス、フッ素ガス、三フッ化塩素ガスであ★

## クリーニング条件：基板設置

周波数

RF電力

電極面積	78.5 W
装置内圧力	27 Pa
ガス流量	三フッ化窒素ガス 10 sccm
エッティング時間	2時間
壁温度	初期において室温

不揮発性物質の組成の分析結果を表1に示す。なお、合計で100%にならないが、残りは同定していない物質であったが、ヨウ化水素および第3の反応性ガスには含\*

\*まれない元素によって構成されているものである。

【0136】

【表1】

	In	Sn	I	O	Si	F	S	C	Cl
不揮発性物質 比較例3	23.6	3.4	14.5	12.3	31.2	0.0	0.0	1.2	0.0
実施例7 反応性ガス									
NF <sub>3</sub>	3.9	0.5	3.2	11.2	18.6	2.7	0.0	1.0	0.0
F <sub>2</sub>	4.1	0.6	2.8	10.3	12.3	2.6	0.0	0.7	0.0
ClF <sub>3</sub> 120°C	3.8	0.4	2.4	7.5	8.9	2.9	0.0	1.4	0.0
SF <sub>6</sub>	21.3	2.8	12.1	10.6	11.5	2.7	7.4	1.1	0.0

(注) 単位: 体積%

【0137】

【発明の効果】本発明によって、これまで困難であった、金属酸化物のドライエッティングにおける装置内の不揮発性物質の発生を抑制し又は除去することにより、しかもフォトレジストの除去も同じ装置にて行えるようになり、金属酸化物のドライエッティング加工を継続して行うことができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いた実験装置の概略図である。点線にて囲んだ部分が、不揮発性物質が付着した範囲である。

【図2】ヨウ化水素ガス(HI)、フッ化水素ガス(HF)、ヨウ素ガス(I<sub>2</sub>)および水(H<sub>2</sub>O)の蒸気圧曲線と、In/I<sub>3</sub>の蒸気圧測定データである。

【図3】ヨウ化水素ガスと三フッ化窒素ガスの供給比に対して、ITOのエッティング速度と不揮発性物質の発生量をプロットした図である。

【図4】ヨウ化水素ガスを10 sccm固定とした時、窒素ガスおよびフッ素ガスを用いて、それぞれ0 sccmから3 sccmの範囲で流した時のエッティング速度と、不揮発性物質の付着量の実測データである。○はエッティング速度が1000 Å/分以上を維持している実施点であり、△はエッティング速度が1000 Å/分に満たない実施点である。さらに、○の上に小さく書き込まれた数値は、それぞれの実施点における不揮発性物質の単位面積あたりの付着重量を表している。

※【図5】本発明において、ヨウ化水素ガスとフッ素系ガス及び窒素系ガスを含むガスを用いて、ドライエッティング速度を低下させることなく、不揮発性物質の発生を抑制することが可能な範囲を示す図である。図において、X軸はフッ素系ガス、Y軸は窒素系ガスのヨウ化水素ガスに対する比である。斜線の部分が本発明において有効な範囲を示している。

【図6】本発明で使用できるフッ素ガスおよびフッ素系化合物からなる群に属するガスおよび窒素ガスおよび窒素系化合物ガスからなる群に属するガスとフッ素・窒素系化合物ガスの関係を示す図である。

【図7】本発明において、酸素ガスとフッ素系ガス及び窒素系ガスを含むガスを用いた金属酸化物/フォトレジスト膜積層体の金属酸化膜のドライエッティング後に残存するフォトレジスト膜を、有効にエッティング除去しうる範囲を示す図である。X軸はフッ素系ガス、Y軸は窒素系ガスの酸素ガスにたいする比である。斜線の部分が本発明の範囲を示している。

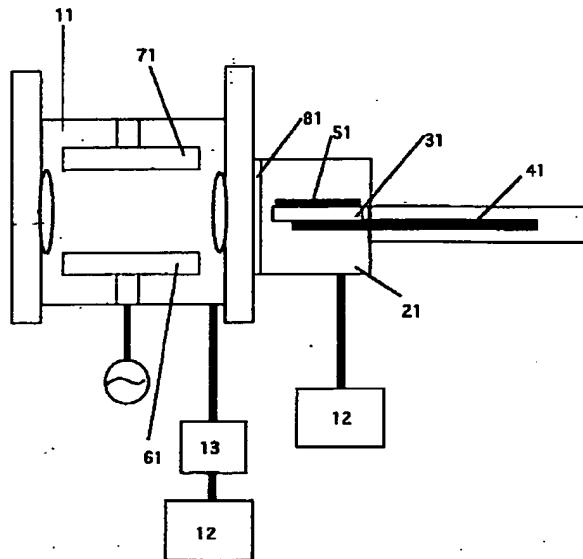
【符号の説明】

- 1 1 エッティング室
- 1 2 ロータリーポンプ
- 1 3 ターボ分子ポンプ
- 2 1 ローディング室
- 3 1 基板搬送台
- 4 1 基板搬送棒
- 5 1 基板

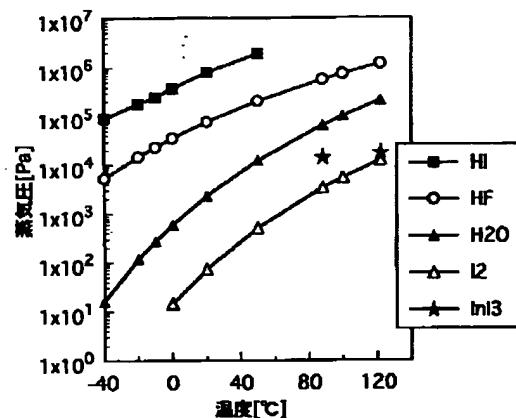
61 高周波印加電極  
71 高周波接地電極

81 ゲート弁

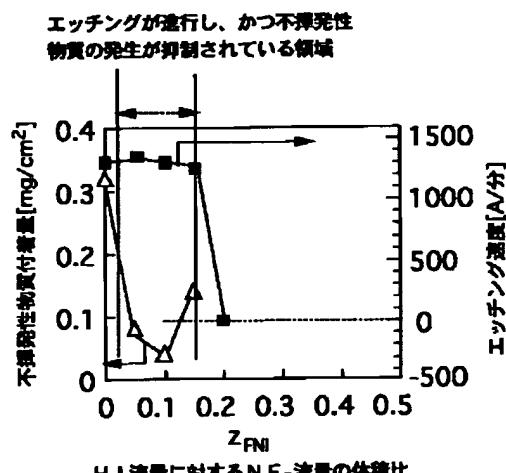
【図1】



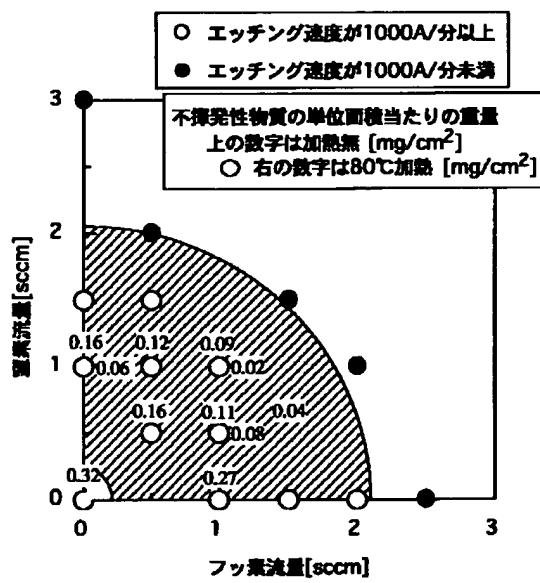
【図2】



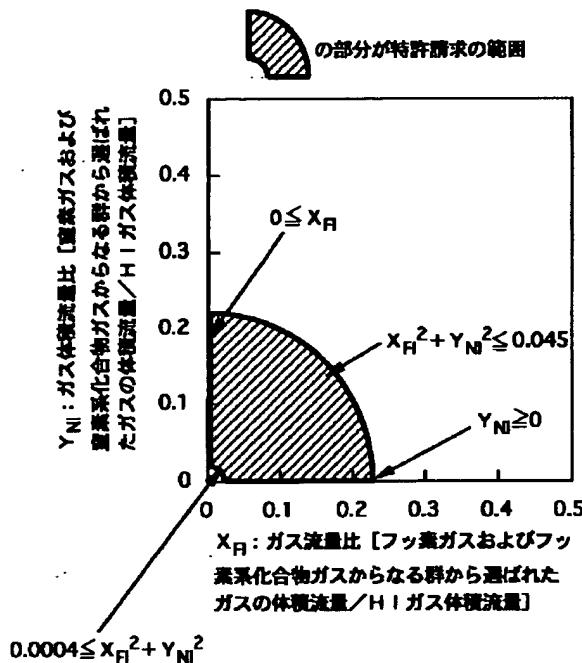
【図3】



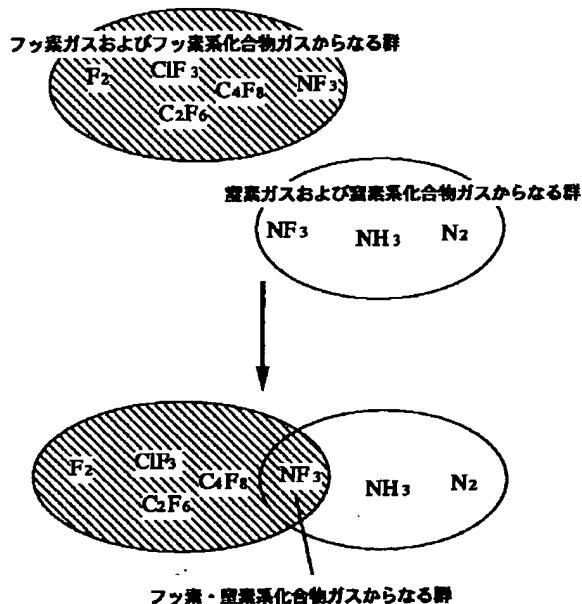
【図4】



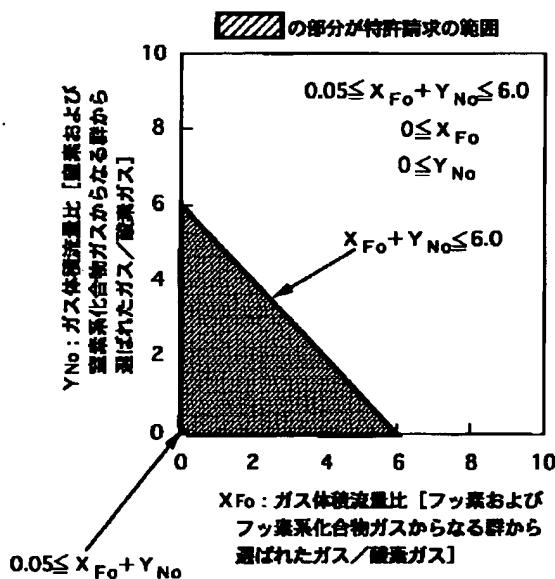
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平10-79819  
 (32) 優先日 平成10年3月26日(1998. 3. 26)  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)

(31) 優先権主張番号 特願平10-148092  
 (32) 優先日 平成10年5月28日(1998. 5. 28)  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)

(31) 優先権主張番号 特願平10-157342

(32) 優先日 平成10年6月5日(1998. 6. 5)

(33) 優先権主張国 日本(JP)

(72) 発明者 岩森 暁

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内

(72) 発明者 佐々木 賢樹

千葉県茂原市東郷1900番地 三井化学株式

会社内

Fターム(参考) 2H092 GA07 MA19 NA27 NA29

5F004 AA09 AA14 BA04 BB13 BB26

CA01 CA02 CA09 DA00 DA02

DA17 DA18 DA22 DA23 DA24

DA25 DA26 DA28 DB26 DB31